HOLLOW-FIBRE MEMBRANE FILTRATION DEVICE AND USE THEREOF FOR PURIFYING WASTE WATER, IN ADDITION TO MEMBRANE BIOREACTOR

Publication number: WO03095077

Publication date:

2003-11-20

Inventor:

DEMOULIN GUNNAR (AT)

Applicant:

SFC UMWELTTECHNIK GMBH (AT); DEMOULIN

GUNNAR (AT)

Classification:

- international:

B01D61/18; B01D63/02; B01D63/04; B01D65/02; B01D65/08; C02F1/44; C02F3/12; B01D61/18; B01D63/02; B01D63/04; B01D65/00; C02F1/44;

C02F3/12; (IPC1-7): B01D65/02; B01D63/04; B01D65/08; C02F1/44; C02F3/06; C02F3/12

- european:

B01D61/18; B01D63/02; B01D63/02D; B01D63/04D;

B01D65/02; B01D65/08B10; C02F1/44D; C02F3/12P2

Application number: WO2003EP04224 20030423 Priority number(s): DE20021020916 20020510

Also published as:

EP1503848 (A1) EP1503848 (A0)

> DE10220916 (A1) AU2003233048 (A

Cited documents:

DE10045227 DE19734759 US6214231

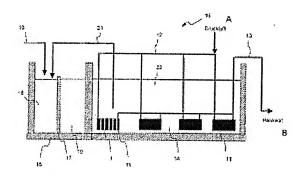
WO9706880 XP002252007

more >>

Report a data error he

Abstract of WO03095077

The invention relates to a filtration device for separating particles from a liquid using hollowfibre membranes, which are combined to form a fibre bundle. The hollow-fibre membranes are traversed by the liquid from the exterior to the interior and the liquid that has been cleaned of the particles is withdrawn at at least one of the ends of the hollow-fibre membrane. The hollowfibre membrane bundle is wound onto a support, whose external peripheral surface can be traversed by a gas at least partially from the interior to the exterior. The winding of the hollowfibre bundle onto the support permits a spacesaving arrangement and allows deposited materials to be reliably cleaned from the hollowfibre membranes. The filtration device can be used on its own or in the form of a module containing several devices for purifying waste water. The invention also relates to a method for purifying waste water using the filtration module and a membrane bioreactor.



A COMPRESSED AIR B PERMEATE

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide





(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 20. November 2003 (20.11.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO~03/095077~A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: 65/08, 63/04, C02F 3/12, 3/06, 1/44
- B01D 65/02,
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT

PCT/EP03/04224

(22) Internationales Anmeldedatum:

23. April 2003 (23.04.2003)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

102 20 916.2

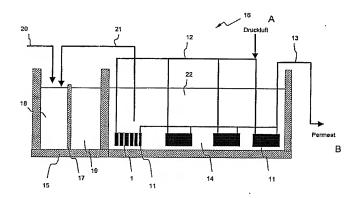
10. Mai 2002 (10.05.2002) DE

- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): SFC UMWELTTECHNIK GMBH [AT/AT]; Julius-Welser-Str. 15, A-5020 Salzburg (AT).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur f
 ür US): DEMOULIN, Gunnar [AT/AT]; Überfuhrstr. 12, A-5026 Salzburg (AT).

- (74) Anwälte: TOMERIUS, Isabel usw.; Lang & Tomerius, Bavariaring 29, 80336 München (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

- (54) Title: HOLLOW-FIBRE MEMBRANE FILTRATION DEVICE AND USE THEREOF FOR PURIFYING WASTE WATER, IN ADDITION TO MEMBRANE BIOREACTOR
- (54) Bezeichnung: HOHLFASERMEMBRAN-FILTRATIONSVORRICHTUNG UND DEREN VERWENDUNG BEI DER REINIGUNG VON ABWASSER SOWIE MEMBRANBIOREAKTOR



A COMPRESSED AIR B PERMEATE

(57) Abstract: The invention relates to a filtration device for separating particles from a liquid using hollow-fibre membranes, which are combined to form a fibre bundle. The hollow-fibre membranes are traversed by the liquid from the exterior to the interior and the liquid that has been cleaned of the particles is withdrawn at at least one of the ends of the hollow-fibre membrane. The hollow-fibre membrane bundle is wound onto a support, whose external peripheral surface can be traversed by a gas at least partially from the interior to the exterior. The winding of the hollow-fibre bundle onto the support permits a space-saving arrangement and allows deposited materials to be reliably cleaned from the hollow-fibre membranes. The filtration device can be used on its own or in the form of a module containing several devices for purifying waste water. The invention also relates to a method for purifying waste water using the filtration module and a membrane bioreactor.

VO 03/095077 A1

WO 03/095077 A1



Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der f
 ür Änderungen der Anspr
 üche geltenden
 Frist; Ver
 öffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
 eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine Filtrationsvorrichtung zum Abtrennen von Partikeln aus einer Flüssigkeit mittels Hohlfasermembranen, die zu einem Faserbündel zusammengefasst sind. Die Hohlfasermembranen werden von außen nach innen von der Flüssigkeit durchströmt, und von den Partikeln gereinigte Flüssigkeit wird an wenigstens einem der Enden der Hohlfasermembran abgezogen. Das Hohlfaserbündel ist auf einen Träger aufgewickelt, dessen Außenumfangsfläche zumindest teilweise von innen nach außen von einem Gas durchströmbar ist. Das Aufwickeln des Hohlfaserbündels auf den Träger erlaubt einerseits eine platzsparende Anordnung und andererseits eine zuverlässige Reinigung der Hohlfasermembranen von abgelagerten Materialien. Die Filtrationsvorrichtung kann als solche oder zu mehreren in einem Filtrationsmodul zusammengefasst zur Reinigung von Abwasser verwendet werden. Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Reinigung von Abwasser unter Verwendung des Filtrationsmoduls und einen Membranbioreaktor.

WO 03/095077 PCT/EP03/04224

HOHLFASERMEMBRAN-FILTRATIONSVORRICHTUNG UND DEREN VERWENDUNG BEI DER REINIGUNG VON ABWASSER SOWIE MEMBRANBIOREAKTOR

Die Erfindung betrifft eine Filtrationsvorrichtung zum Abtrennen von Partikeln aus einer Flüssigkeit mittels Hohlfasermembranen, die zu einem Faserbündel zusammengefasst sind. Diese Filtrationsvorrichtung sowie ein Filtrationsmodul, in welchem mehrere der Filtrationsvorrichtung zusammengefasst sind, eignen sich insbesondere zum Abtrennen von Biomasse aus Wasser oder Abwasser. Die Erfindung betrifft weiterhin einen Membranbioreaktor und ein Verfahren zur (Ab)wasseraufbereitung.

5

10

15

20

Der Einsatz von Membranfiltern zum Aufreinigen von Wasser oder Abwasser ist grundsätzlich bekannt. Die zur Filtration eingesetzten porösen Materialien bestehen beispielsweise aus Keramik oder Polymermembranen, z.B. aus Polyethylen, Polypropylen, Polyethersulfon oder ähnlichem. Je nach Einsatzgebiet können die Porengrößen der Membran im Bereich zwischen 0,001 und $1~\mu m$ liegen.

Bei der Membranfiltration werden grundsätzlich drei unterschiedliche Betriebsarten unterschieden, nämlich "Dead end", "Crossflow" und "Submerged".

Mit "Dead end" werden solche Anwendungen bezeichnet, bei denen die zu reinigende Flüssigkeit ohne weitere Zirkulation in einem Batch-Betrieb durch die Membran gedrückt wird. Dabei lagern sich die von der Membran zurückgehaltenen Partikel auf der Membran ab und führen im Laufe der Betriebszeit zu Verblockungen oder Aufwüchsen auf der Membran. Im Laufe der Betriebszeit muss daher für gleichbleibenden Durchsatz der Druck erhöht werden, oder umgekehrt geht bei gleichbleibendem Druck der Durchsatz zurück. Für den großtechnischen Einsatz im Bereich kontinuierlicher Anlagen zur Trinkwasser- oder Abwasseraufbereitung ist dieses Filtrationsverfahren daher nicht geeignet.

Beim "Crossflow"-Verfahren wird die zu reinigende Flüssigkeit im Kreislauf an der Membranoberfläche entlang geführt und aufgrund des Differenzdrucks zwischen dieser Membranseite und der gegenüberliegenden Seite der Membran durch die Membran hindurchgedrückt, wobei die abzutrennenden Partikel zurückgehalten werden. Dieses Verfahren erfordert Differenzdrücke von deutlich über 500 mbar. Außerdem ist es erforderlich, zum Ablösen der sich auf der Membran bildenden Ablagerungen einen großen Anteil noch nicht gereinigter Flüssigkeit zu rezirkulieren. Dies verursacht erhebliche Betriebskosten.

5

10

25

30

Im "Submerged"-Verfahren wird die Membran in die zu reinigende Flüssigkeit eingetaucht, und im Falle von Hohlfasermembranen wird im Unterdruckprinzip Permeat von außen in das Innere der Hohlfaser gezogen und im Inneren der Hohlfaser abgeleitet. Der Differenzdruck zwischen dem Membranäußeren und dem Membraninneren ist hier jedoch deutlich geringer als im Fall der "Crossflow"-Filtration.

Beim Einsatz der Membranfiltration zur Behandlung von Wasser oder Abwasser wird üblicherweise das "Submerged"-Verfahren eingesetzt, bei welchem die Membran in die zu reinigende Flüssigkeit eingetaucht wird. Ein Problem beim Einsatz von Membranfiltern auf dem Gebiet der Abwasserreinigung besteht dabei darin, dass sich durch sogenanntes "Fouling" oder "Bio-Fouling" auf der Membran Belege bilden oder das Ausfällen chemischer Substanzen ("Scaling") zu Ablagerungen auf den Membranen führt. Es wurden daher bereits unterschiedliche Verfahren und Anordnungen vorgeschlagen, um die Membranen von diesen Ablagerungen zu befreien.

Die US 6,214,231 B1 beispielsweise beschreibt eine Filtrationsanlage unter Verwendung von Hohlfasermembranen. Mehrere Hohlfasermembranen sind dabei zu einem im Wesentlichen in zylindrischen Faserbündel zusammengefasst. Die oberen und die unteren Enden der Hohlfasermembranen sind jeweils in eine Haltevorrichtung eingebettet. Auf diese Weise wird ein Hohlfasermodul erhalten. Mehrere nebeneinander aufgestellte Filtrationsmodule ergeben eine Filtrationskassette, die in die zu reinigende Flüssigkeit eingestellt wird. Mit den Kassetten ist jeweils eine Permeat-Absaugleitung verbunden, die wiederum mit den oberen Haltern der Membranfilterbündel in Verbindung steht und aus dem Inneren der einzelnen Hohlfasermembranen von Ablagerungen zu befreien, kann die Flussrichtung umgekehrt werden. Flüssigkeit wird also unter hohem Druck durch die Absaugleitung dem Inneren der Hohlfasermembranen zugeführt

und tritt durch Letztere von Innen nach Außen durch, wobei die Ablagerungen auf der Membranoberfläche abgelöst werden. Ein derartiges Verfahren bedeutet jedoch eine Unterbrechung des normalen Filtrationsbetriebs und damit einen verminderten Durchsatz. Außerdem kann dieses Verfahren die Ablagerung von Verunreinigungen auf der Membran nicht verhindern, sondern diese bestenfalls nach ihrem Entstehen beseitigen.

In der US 6,156,200 A werden ebenfalls Filtrationsmodule mit Hohlmembranfaser-Bündeln beschrieben, die in ihrem Aufbau grundsätzlich denjenigen der US 6,214,231 B1 entsprechen. Auch hier wird das Faserbündel vertikal in die zu reinigende Flüssigkeit eingestellt. Die Halterung, in welche die unteren Enden der Hohlfasermembranen eingebettet sind, weist Gasauslassöffnungen auf, durch welche Gasblasen entlang dem Äußeren der Hohlfasermembranen nach oben aufsteigen und dabei einerseits die Bildung von Ablagerungen auf den Außenoberflächen der Membranen reduzieren und andererseits bereits gebildete Ablagerungen entfernen.

15

10

5

Eine ähnliche Anordnung ist auch in der WO 97/06880 A2 beschrieben. Hier ist außerdem erwähnt, dass eine besonders gute Reinigung dadurch erreicht werden könne, dass die Fasern zwischen fünf und zehn Prozent länger sind als der Abstand zwischen den Halterungen, in welchen die Faserenden eingebettet sind.

20

25

30

Die beschriebenen Vorrichtungen zur Reinigung der Membranfasern mit Druckluft weisen jedoch den Nachteil auf, dass sehr große Mengen an Druckluft erforderlich sind, um eine wirkungsvolle Reinigung der Membranfasern zu gewährleisten. Die erhöhte Zufuhr an Druckluft in die zu reinigende Flüssigkeit kann jedoch andere Prozessparameter negativ beeinflussen, beispielsweise das Einhalten gegebener Sauerstoffsollwerte erheblich erschweren.

Nachteilig ist weiterhin, dass sich die anwendbaren Drücke auf maximal die hydrostatische Druckhöhe im Bereich der eingebrachten Faser beschränkt. Außerdem wird die Aufsteiggeschwindigkeit der Luftblasen nicht durch die eingebrachte Luftmenge, sondern durch die Größe der entstehenden Blasen vorgegeben. Eine gezielte Regelung der Reinigungswirkung der Vorrichtungen ist daher grundsätzlich nicht möglich.

Genauso wenig gelingt eine gleichmäßige Verteilung der Lufteinwirkung entlang der Länge der Hohlfasermembranen. Über die Gesamtlänge der Fasern von meist ein bis zwei Metern ist eine gleichmäßige Reinigung mit den beschriebenen Systemen daher nicht möglich.

WO 03/095077 PCT/EP03/04224

Die vorstehend genannten Veröffentlichungen beschreiben zudem lediglich im Allgemeinen die Anwendung von Hohlfasermembranen zur Abtrennung von Biomasse in Membranbioreaktoren. Das Augenmerk richtet sich dabei allein auf das Abtrennen vorhandener Biomasse, die als Biozynose aus den vorhandenen Nährstoffen unter den jeweiligen Umweltbedingungen entstanden ist. Die Mechanismen, welche die Ablagerungen auf den Membranoberflächen begünstigen, werden dabei jedoch nicht berücksichtigt.

Im Rahmen der Untersuchungen, die dieser Erfindung zugrunde liegen, wurde jedoch herausgefunden, dass bestimmte Umweltbedingungen einen erheblichen Einfluss auf die Trennleistung von Membranen ausüben. Insbesondere wurde festgestellt, dass bestimmte Umweltbedingungen den biologischen Aufwuchs auf der Membranoberfläche ("Bio-Fouling") und das Anhaften suspendierten Materials stark fördern. Ein Aspekt der Erfindung besteht daher auch darin, für solche Bedingungen im Filtrationsmedium zu sorgen, die das "Bio-Fouling" und Ablagerungen auf der Membranoberfläche reduzieren.

15

20

25

10

5

A u f g a b e der Erfindung ist es entsprechend, eine Filtrationsvorrichtung anzugeben, welche einfach und platzsparend aufgebaut ist und über einen langen Zeitraum einen hohen Durchsatz aufrecht erhält. Insbesondere sollten sich dabei die in der Filtrationsvorrichtung vorhanden Hohlfasermembranen über ihre gesamte Länge mit einer möglichst geringen Gasmenge gleichmäßig reinigen lassen, und es sollten schließlich in einer Abwasserreinigungsvorrichtung Bedingungen geschaffen werden, welche die Bildung von Ablagerungen auf der Membranoberfläche von vorn herein reduzieren.

Die Lösung der Aufgabe gelingt mit der Filtrationsvorrichtung gemäß Anspruch 1, welche Bestandteil des Filtrationsmoduls gemäß Anspruch 9 ist. Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung der Filtrationsvorrichtung bzw. des Filtrationsmoduls gemäß 10 sowie ein Verfahren zur Aufbereitung von Wasser oder Abwasser gemäß Anspruch 13 sowie einen Membranbioreaktor gemäß Anspruch 24. Bevorzugte Ausführungsformen und Verfahrensvarianten sind den jeweiligen Unteransprüchen zu entnehmen.

30

In einem ersten Aspekt betrifft die Erfindung also eine Filtrationsvorrichtung zum Abtrennen von Partikeln aus einer Flüssigkeit mittels zu einem Faserbündel zusammengefasster Hohlfasermembranen. Die Hohlfasermembranen sind von außen nach innen von der Flüssigkeit durchströmbar, und die filtrierte Flüssigkeit wird aus wenigstens einem ihrer Enden abgezogen.

Die Filtrationsvorrichtung weist zudem eine Gaszufuhrvorrichtung auf, um das Äußere der Hohlfasermembranen mit einem Gas zu umspülen. Teil der Gaszufuhrvorrichtung ist erfindungsgemäß ein Träger, dessen Außenumfangsfläche zumindest teilweise von innen nach außen für das Gas durchlässig ist. Auf diese Außenumfangsfläche des Trägers ist das Faserbündel gewickelt.

Diese Konstruktion der erfindungsgemäßen Filtrationsvorrichtung erlaubt einerseits eine platzsparende Anordnung und andererseits eine gleichmäßige Gaszufuhr entlang der Länge der
Hohlfasermembranen. Durch die Verwendung des gasdurchlässigen Trägers und das Aufwickeln des Faserbündels auf die Außenumfangsfläche desselben befinden sich die Austrittsorte
für das Gas stets in unmittelbarer Nähe der Außenoberflächen der Hohlfasermembranen. Damit ist eine gleichmäßige und unmittelbare Einwirkung des Gases auf die Membranoberflächen
sichergestellt. Die Menge an zugeführtem Gas ist gering, so dass praktisch keine negativen
Einflüsse aufgrund erhöhten Sauerstoffgehalts oder andere durch das Gas verursachte Störungen beobachtet werden.

15

20

25

30

5

10

Die Größe der austretenden Gasblasen kann auf einfache Weise durch die Ausgestaltung der Außenumfangsfläche des Trägers eingestellt werden. Beispielsweise kann die Außenumfangsfläche Durchgangsöffnungen in geeigneter Anzahl und Größe aufweisen. Löcher oder Schlitze in der Außenumfangsfläche sind ebenso geeignet wie eine gitter- oder skelettartige Ausgestaltung der Außenumfangsfläche. Je nach gewünschter Verteilung des Gasaustritts können die Durchgangsöffnungen im Bereich der gesamten Außenumfangsfläche oder nur in Teilbereichen vorhanden sein. Für eine besonders feine Verteilung der Gasblasen kann die Außenumfangsfläche auch ganz oder teilweise aus porösem Material bestehen. Die Auswahl des Material für den Träger und dessen Außenumfangsfläche ist nicht besonders beschränkt. Geeignet sind grundsätzlich alle Materialen, die im zu filtrierenden Medium und unter den Filtrationsbedingungen beständig sind, beispielsweise alle Arten geeigneter Kunststoffe. Auch Keramik oder metallische Materialen sind grundsätzlich einsetzbar.

Auch die Form des Trägers und die Formgebung der Außenumfangsfläche sind nicht auf besondere Formen festgelegt. Zum Umwickeln mit den Hohlfasermembranen besonders geeignet sind Außenumfangsflächen in Form eines Zylindermantels.

Die Größe des Trägers und dessen Außenumfangsfläche wird den Anwendungsbedingen entsprechend angepasst. Für die Verwendung der erfindungsgemäßen Filtrationsvorrichtung in

der Abwasserreinigung haben sich Außenumfangsflächen des Trägers mit einer Länge von 1 bis 100 cm, vorzugsweise 5 bis 70 cm, und ein Durchmesser von 1 bis 40 cm, vorzugsweise 5 bis 20 cm, als geeignet erwiesen.

- Zum Einleiten des Gases weist der Träger zweckmäßig an einem seiner stirnseitigen Enden einen Anschluss für das Gas auf. Bevorzugt wird als Gas Druckluft verwendet. Für spezielle Anwendungen, beispielsweise die Filtration unter anaeroben Bedingungen, können auch andere Gase wie Stickstoff oder ähnliches eingesetzt werden.
- Um die in der erfindungsgemäßen Filtrationsvorrichtung verwendeten Hohlfasermembranen zu einem Faserbündel zusammenzufassen, werden die Enden der Hohlfasermembranen zweckmäßig in wenigstens einem Anschlusskopf befestigt. Dieser weist zweckmäßig einen Sauganschluss auf, welcher mit einer Pumpe verbunden werden kann, um aus dem Inneren der Hohlfasermembranen gereinigte Flüssigkeit abzuziehen. Die Ausgestaltung des Anschlusskopfes und das Einbetten der Enden der Hohlfasermembranen können grundsätzlich wie aus dem Stand der Technik bekannt geschehen. Beispiele sind in den eingangs beschriebenen Druckschriften genannt.
 - Erfindungsgemäß ist es möglich, beide Enden einer Hohlfasermembran im selben Anschlusskopf zu befestigen. Alternativ ist es ebenfalls möglich, die beiden Enden einer Hohlfasermembran in getrennten Anschlussköpfen einzubetten. In beiden Fällen der Befestigung erfolgt das Aufwickeln des Faserbündels auf die Außenumfangsfläche des Trägers zweckmäßig derart, dass alle Enden der Hohlfasermembranen zum Sauganschluss hin orientiert sind. Der Sauganschluss befindet sich dabei zweckmäßig im Bereich des stirnseitigen Endes, welches demjenigen gegenüber liegt, an dem sich der Gasanschluss befindet.

20

25

30

Länge, Anzahl und Durchmesser der Hohlfasermembranen richten sich nach der gewünschten Anwendung. Zur Abwasserreinigung in Membranbioreaktoren haben sich solche Filtrationsvorrichtungen bewährt, in denen die Gesamtoberfläche der Hohlfasermembranen eine Filtrationsoberfläche von 0,1 bis 10 m², insbesondere 0,5 bis 5 m², aufweist. Als Hohlfasermembranen können grundsätzlich alle diejenigen verwendet werden, die bereits im Stand der Technik zu Filtrationszwecken eingesetzt wurden. Für die Abwasserreinigung geeignet sind beispielsweise diejenigen Materialien, die in der WO 97/06880 A2 und den dort erwähnten Druckschriften genannt sind. Erfindungsgemäß bevorzugt sind Hohlfasermembranen aus Keramik,

insbesondere Aluminiumoxid-Keramik, und Polymermembranen aus Polyethylen, Polypropylen, Polyethersulfon oder Mischungen derselben. Geeignete Porengrößen liegen beispielsweise im Bereich von 0,001 bis 1 μ m. Die Druckbedingungen können ebenfalls den in der WO '880 beschriebenen entsprechen.

5

10

15

20

25

30

Mehrere erfindungsgemäße Filtrationsvorrichtungen können zu einem Filtrationsmodul kombiniert werden, welcher ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist. Die Kombination der Filtrationsvorrichtungen zu einem Modul kann grundsätzlich entsprechend der im Stand der Technik für ähnliche Vorrichtungen beschriebenen Art und Weise geschehen. Beispielsweise kann das Filtrationsmodul geeignete Halterungen aufweisen, in denen die Filtrationsvorrichtungen in bestimmter Orientierung zueinander befestigt werden können. Bevorzugt werden die Filtrationsvorrichtungen vertikal nebeneinander aufgestellt, wobei die Seite, an welcher das Gas zugeführt wird, sich zweckmäßig unten befindet. Bevorzugt werden so viele Filtrationsvorrichtungen im Filtrationsmodul angeordnet, dass sich eine Filtrationsfläche von 50 bis 700 m²/m³ eingenommenem Raum und insbesondere von 100 bis 400 m²/m³ ergibt.

Für den parallelen Betrieb der im Filtrationsmodul enthaltenen Filtrationsvorrichtungen ist zweckmäßig eine gemeinsame Zuleitung für Gas vorgesehen. Zweckmäßig ist ebenfalls eine gemeinsame Ableitung für die gereinigte Flüssigkeit, das Permeat, vorhanden. Verteilungsleitungen für Gaszuleitung und Permeat–Ableitung auf die einzelnen Filtrationsvorrichtungen können von Vorteil in die Haltevorrichtungen für die Filtrationsvorrichtungen integriert sein.

Wie bereits erwähnt, eignen sich die erfindungsgemäße Filtrationsvorrichtung und das Filtrationsmodul besonders für die Aufbereitung von Wasser oder Abwasser, insbesondere für die Abtrennung biologischer Schlämme in den sogenannten Membranbioreaktoren.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Aufbereitung von Wasser oder Abwasser, bei welchem mit biologisch aktivem Material verunreinigtes Wasser in ein Filtrationsbecken eingeleitet wird, in dem wenigstens ein Filtrationsmodul angeordnet ist. Das im Filtrationsmodul gereinigte Wasser wird anschließend abgezogen. Während des Filtrationsvorgangs auf den Außenoberflächen der Hohlfasermembranen gebildete Ablagerungen werden entfernt, indem Gas durch die Außenumfangsflächen des Trägers ausgeblasen wird. Durch den geringen Abstand zwischen Gasauslassöffnungen und Hohlfasermembranen sowie die gleichmäßige Gaszufuhr über die Länge der Hohlfasermembranen ergibt sich eine ausgezeichnete Reinigungswirkung bei einem sehr geringen Gasvolumen.

Das Ausblasen des Gases erfolgt vorzugsweise diskontinuierlich oder schubweise. Diese pulsierende Gaszufuhr bewirkt, dass sich bei einem vertikal stehenden Träger die im Inneren des Trägers befindliche Flüssigkeitssäule mit ihrem Gewicht und ihrem Strömungswiderstand dem angelegten Gasstrom entgegensetzt. Dies führt dazu, dass sich im unmittelbaren Grenzbereich zu den Membranen eine hohe Strömungsgeschwindigkeit und hohe Druckdifferenz aufbauen. Als Folge davon werden sich bildende Ablagerungen und Belege besonders gut abgeschert.

5

10

15

20

Wie bereits erwähnt, liegt der Erfindung ebenfalls die Erkenntnis zu Grunde, dass das Entstehen von Ablagerungen auf der Membranoberfläche stark von den Bedingungen beeinflusst wird, unter denen die Filtration durchgeführt wird. Im Rahmen der Untersuchungen, die dieser Erfindung voraus gingen, wurde festgestellt, dass in Membranbioreaktoren nicht nur das Ablagern von Biomasse zur Verringerung der Abtrennleistung der Hohlfasermembranen führt. Gerade bei nachteiligen Umgebungsbedingungen kann sich die Trennwirkung der Membranen deutlich verschlechtern. Zum einen entstehen beim Zerfall der Biomasse im Belebtschlamm extrazelluläre Polymere (EZP), deren Menge unter bestimmten physischen Stressbedingungen deutlich zunimmt. Die extrazellulären Polymere fördern den Aufwuchs auf der Membranoberfläche ("Bio-Fouling"). Über- oder untersteigt der Gehalt an EZPs das gewünschte Maß, nimmt die Filtrierbarkeit der Biomasse deutlich ab. Außerdem haften unter diesen Bedingungen in dem Belebtschlamm suspendierte Partikel deutlich leichter an der Membranoberfläche an. Zum anderen wurde festgestellt, dass bestimmte fadenförmige Organismen (z.B. Bakterien des Typs Microthrix parvicella, Noccardia, Typ 021N usw.) ähnliche negative Auswirkungen auf die Durchsatzleistung der Hohlfasermembranen haben wie die extrazellulären Polymere.

- 25 Ein weiterer Aspekt der Erfindung betrifft daher Maßnahmen, mit welchen die ungünstigen Umgebungsbedingungen vermieden werden können, die die Durchsatzleistungen der Hohlfasermembranen in Membranbioreaktoren herabsetzen. Ein entsprechendes Verfahren sowie ein spezieller Membranbioreaktor sind ebenfalls Gegenstand der Erfindung.
- Die Lösung des angesprochenen Problems gelingt dadurch, dass dem Filtrationsbecken, welches die erfindungsgemäßen Filtervorrichtungen enthält, wenigstens ein Becken vorgeschaltet ist, welchem hochbelastetes Abwasser (im folgenden "Rohabwasser" genannt) zugeführt wird. Dieses Vorschaltbecken wird nachfolgend als Kontaktor bezeichnet. In diesen Kontaktor wird zumindest ein Teil des biologisch aktiven Materials aus dem Filtrationsbecken zurückgeführt.

Dadurch werden die im Belebtschlamm gebildeten Mikroorganismen einem Wechsel der Umgebungsbedingungen ausgesetzt. Dieser Belastungswechsel führt zum Absterben insbesondere der fadenförmigen Organismen. Besonders gut sind die Wirkungen, wenn der Belastungswechsel mehrfach wiederholt wird. Aus diesem Grund wird das zu reinigende Abwasser mehrmals zwischen Kontaktor und Filtrationsbecken zirkuliert. Bevorzugt ist, wenn die Rückführungsmenge aus dem Filtrationsbecken 5 bis 300 Vol%, insbesondere 10 bis 100 Vol%, der Tageszulaufmenge an Rohabwasser beträgt. Die Verweilzeit des Rückflusses aus dem Filtrationsbecken im Kontaktor beträgt zweckmäßig zwischen 2 und 120 Minuten, insbesondere zwischen 20 und 90 Minuten.

10

15

5

Außerdem hat es sich als zweckmäßig erwiesen, in den dem Filtrationsbecken vorgeschalteten Becken für ein bestimmtes Verhältnis von Biomasse zu organischer Belastung zu sorgen. Erfindungsgemäß wird zu diesem Zweck für ein bestimmtes Verhältnis von biochemischem Sauerstoffbedarf (CSB) des Rohabwassers zu dem aus dem Filtrationsbecken zurückgeführten biologischen Schlamm (TS) gesorgt und zwar derart, dass in dem Bereich des Kontaktors, in welchen biologisch aktives Material aus dem Filtrationsbecken zurückgeführt wird, im Rohabwasser das Verhältnis auf 1 bis 100 kg CSB/kg TS pro Tag und bevorzugt 5 bis 70 kg CSB/kg TS pro Tag eingestellt wird. Die Einstellung des Verhältnisses erfolgt zweckmäßig durch entsprechende Dimensionierung des Kontaktors und/oder der Kapazität von dessen Zu- und Ableitungen.

20

25

Zweckmäßig lässt man das Verhältnis zwischen biochemischem Sauerstoffbedarf (CSB) und biologischem Schlamm (TS) im Kontaktor auf einen solchen Wert absinken, dass sich nach dem Zurückleiten des Abwassers aus dem Kontaktor in das Filtrationsbecken im Filtrationsbecken ein Verhältnis zwischen biochemischem Sauerstoffbedarf (CSB) und biologischem Schlamm (TS) von 0,01 bis 1 kg CSB/kg TS pro Tag, vorzugsweise 0,02 bis 0,6 kg CSB/kg TS pro Tag, einstellt. Liegt das Verhältnis CSB/TS in dem angegebenen Bereich, stellen sich im Filtrationsbecken für die Membranfiltration optimale Bedingungen ein. Die Bildung von Ablagerungen auf den Membranoberflächen wird deutlich reduziert.

30

Der Kontaktor kann aus lediglich einem Kontaktorbecken bestehen. Bevorzugt ist der Kontaktor jedoch in wenigstens zwei hintereinander geschaltete Kontaktorbecken unterteilt, wobei die Fließrichtung von einem ersten Kontaktorbecken zu einem letzten, dem Filtrationsbecken unmittelbar vorgeschalteten Kontaktorbecken verläuft und das Einleiten von Rohabwasser sowie das Rückführen biologisch aktiven Materials aus dem Filtrationsbecken jeweils in das erste

Kontaktorbecken erfolgen und das Abwasser aus dem letzten Kontaktorbecken in das Filtrationsbecken zurückgeleitet wird.

Das vorstehend angegebene höchste Verhältnis CSB/TS liegt also im ersten Kontaktorbecken vor und nimmt zum letzten Becken hin ab, von wo dann das Abwasser mit besonders geeigneten Konzentrationen an EZBs und deutlich verringertem Anteil Mikroorganismen in das Filtrationsbecken zurückgeführt wird. Auf diese Weise wird das Ausmaß der Entstehung von Ablagerungen auf den Membranen deutlich reduziert.

Bevorzugt beträgt die Anzahl der Kontaktorbecken zwischen 2 und 20, insbesondere 3 bis 12. Die Abnahme des Verhältnisses CSB/TS in diesen Becken erfolgt vorzugsweise in im Wesentlichen gleichmäßigen Stufen.

Das Absinken des Verhältnisses CSB/TS wird durch Biosorption und Inkorporation organischen Materials erreicht. Auf diese Weise wird auch ein Großteil der freien extrazellulären Polymere entfernt, da diese bei Verwendung eines Kontaktors vermehrt in Form von Flockenformation gebunden werden. Dabei werden auch große Mengen an sonst schwer filtrierbaren organischen Makromolekülen bereits direkt an Belebtschlammflocken gebunden, wobei die extrazellulären Polymere diesen Vorgang stark fördern. Auf diese Weise werden erheblich besser filtrierbare Suspensionen erhalten.

20

25

30

5

10

15

Bevorzugt für die Ausflockung ist es, wenn im Kontaktor keine Durchmischung erfolgt. Es wird daher vorzugsweise auf mechanisches Rühren und Mischen verzichtet. Statt dessen sind im Kontaktor vorzugsweise Umlenkwände, insbesondere horizontale oder vertikale Schikanen, vorhanden, die dazu dienen, eine bestimmte Fließgeschwindigkeit einzustellen. Diese liegt zweckmäßig im Bereich von 1 bis 60 m/Std., vorzugsweise 10 bis 40 m/Std. Besonders bevorzugt ist der Kontaktor oder sind bestimmte Beckenteile des Kontaktors als Propfenströmungsoder Röhrenreaktor ausgebildet.

Außerdem kann der erfindungsgemäße Membranbioreaktor weitere Komponenten enthalten, wie sie im Stand der Technik üblich sind. Beispielsweise kann eine Belüftungseinrichtung für den Kontaktor vorgesehen sein, um in Abhängigkeit vom zu behandelnden Substrat geeignete aerobe, anaerobe oder anoxische Bedingungen einstellen zu können.

Der erfindungsgemäße Membranbioreaktor benutzt zur Filtration bevorzugt die erfindungemäßen Filtrationsvorrichtungen oder Filtrationsmodule, ist aber nicht auf diese beschränkt. Es

WO 03/095077 PCT/EP03/04224

können vielmehr auch andere Membranfilter-Einheiten verwendet werden, zum Beispiel die im eingangs erwähnten Stand der Technik beschriebenen oder auch Flachmembran-Systeme.

Die Erfindung soll nachfolgend anhand von Zeichnungen näher erläutert werden. Daran zeigen schematisch:

- Figur 1 eine erfindungsgemäße Filtrationsvorrichtung in Draufsicht;
- Figur 2 ein Hohlfasermembranbündel zur Verwendung in der erfindungsgemäßen Filtrationsvorrichtung gemäß Figur 1;
 - Figur 3 einen erfindungsgemäßen Filtrationsmodul und

5

15

20

25

30

Figur 4 einen erfindungsgemäßen Membranbioreaktor im Querschnitt.

Figur 1 zeigt eine erfindungsgemäße Filtrationsvorrichtung 1 in Draufsicht. Die Filtrationsvorrichtung 1 umfasst eine Gaszufuhrvorrichtung 5 mit einem im Wesentlichen zylindrischen Träger 6. Die Außenumfangsfläche 7 des Trägers 6 weist über ihre gesamte Fläche gleichmäßig verteilte Durchgangsöffnungen auf, die der Übersichtlichkeit halber hier nicht dargestellt sind. Im unteren stirnseitigen Bereich des Trägers 6 ist ein Druckluftanschluss 8 vorhanden, durch welchen Druckluft ins Innere des Trägers 6 zugeführt wird. Diese Druckluft tritt durch die Öffnungen auf der Außenumfangsfläche 7 des Trägers 6 nach außen aus. Auf die Außenumfangsfläche 7 ist ein Faserbündel 2 aufgewickelt. Dieses Faserbündel ist hier nur schematisch und auf einen Teilbereich der Außenumfangsfläche 7 beschränkt dargestellt. Tatsächlich ist es jedoch über die gesamte Außenumfangsfläche 7 gleichmäßig aufgewickelt.

Das Faserbündel 2 ist in Figur 2 deutlicher dargestellt. Es besteht aus einer Vielzahl dünner Hohlfasermembranen 3, die beispielsweise eine Länge von bis zu 3 m aufweisen. Es sind zum Beispiel so viele Hohlfasermembranen 3 im Faserbündel 2 zusammengefasst, dass sich eine Filtrationsoberfläche von 4 m² ergibt. Die jeweiligen Enden 4 und 4' der Hohlfasermembranen 3 sind an Anschlussköpfen 9 und 9' befestigt. Hierfür sind in den Anschlussköpfen 9 und 9' Durchgangsöffnungen für die Faserenden 4 und 4' vorgesehen, in welche letztere eingebettet werden. Die Hohlfasermembranen 3 bleiben durch die Einbettung in die Anschlussköpfe 9

und 9' an beiden Enden 4 und 4' offen. Das Einbetten kann auf an sich bekannte Weise erfolgen, wie beispielsweise in den eingangs erwähnten Druckschriften beschrieben.

Zum Aufwickeln auf den Träger 6 wird einer der beiden Anschlussköpfe 9 oder 9' auf ein Ende des T-förmigen Sauganschlusses 10 aufgesteckt, welcher sich an einem stirnseitigen Ende des Trägers 6 befindet. Anschließend wird das Faserbündel 2 um die Außenumfangsfläche 7 des Trägers 6 in Richtung auf den Druckanschluss 8 hin und anschließend wieder zurück auf den Sauganschluss 10 zu gewickelt. Dann wird der zweite Anschlusskopf auf das zweite Ende des T-förmigen Anschluss aufgesteckt.

10

15

20

25

30

5

Mehrere der erfindungsgemäßen Filtrationsvorrichtungen 1 können zu einem Filtrationsmodul 11 kombiniert werden, welcher in Figur 3 schematisch dargestellt ist. Die Filtrationsvorrichtungen 1 werden mit dem Druckluftanschluss 8 nach unten in eine geeignete Halterung eingestellt, die hier nicht näher wiedergegeben ist. In Filtrationsmodul 11 sind alle Druckluftanschlüsse 8 der Filtrationsvorrichtungen 1 an einen gemeinsamen Druckluftanschluss 12 angeschlossen. Desgleichen sind alle Sauganschlüsse 10 im oberen Bereich der Filtrationsvorrichtung 1 mit einer gemeinsamen Ableitung 13 für das aus den Hohlfasermembranen 3 abgezogene Permeat verbunden. Die Ableitung 13 kann mit einer geeigneten Pumpe verbunden sein.

Im erfindungsgemäßen Verfahren zur Reinigung von Wasser oder Abwasser wird der in Figur 3 dargestellte Filtrationsmodul 11 in ein Filtrationsbecken eingestellt, in welchem sich die zu filtrierende Flüssigkeit befindet. Das erfindungsgemäße Verfahren soll am Beispiel von Figur 4 gemeinsam mit dem erfindungsgemäßen Membranbioreaktor erläutert werden.

Der Membranbioreaktor 16 dient hier zur Klärung von kommunalem Abwasser im Belebtschlammverfahren. Er umfasst ein Filtrationsbecken 14, welches mit vorgeklärtem Abwasser 22 befüllt ist. Im Filtrationsbecken 14 befinden sich mehrere parallel geschaltete Filtrationsmodule 11, die jeweils mehrere Filtrationsvorrichtungen 1 umfassen. Die Filtrationsmodule 11 sind jeweils mit einer Ableitung 13 für das filtrierte Permeat und einer Druckluftzuleitung 12 zum Einblasen von Druckluft verbunden. Durch diese Druckluftleitung 12 wird den einzelnen Filtrationsmodulen 11 und den in diesen zusammengefassten Filtrationsvorrichtungen 1 Druckluft zugeleitet. Dies geschieht bevorzugt in der beschriebenen diskontinuierlichen, schubweisen Art und Weise. Die Druckluft gelangt über die Zuleitung 12 zu den Druckluftanschlüssen 8 der einzelnen Filtrationsvorrichtungen 1 und von hier in das Innere der Träger 6. Durch die Durchgangsöffnungen in den Außenumfangsflächen 7 der Filtrationsvorrichtungen

tritt die Druckluft gleichmäßig und großflächig aus. Sie bewirkt ein gleichmäßiges und sehr effektives Abscheren von Ablagerungen, die sich auf den Membranoberflächen der Hohlfasermembranen 3 gebildet haben.

5

10

15

20

25

30

Permeat, welches in das Innere der Hohlfasermembranen 3 eingetreten ist, wird über die Sauganschlüsse 10 der einzelnen Filtrationsvorrichtungen 1 und die Ableitung 13 für das Permeat aus dem Membranbioreaktor 16 abgezogen. Die Ableitung 13 kann auch im Umkehrbetrieb betrieben werden. Dies geschieht, wenn eine Flüssigkeitsreinigung der Hohlfasermembranen, insbesondere unter Zusatz reinigender Chemikalien, durchgeführt werden soll. Dieser Rückspulvorgang ist grundsätzlich bekannt und beispielsweise in der bereits erwähnten US 6,214,231 B1 beschrieben. Flüssigkeit wird unter erhöhtem Druck durch die Leitung 13 und die einzelnen Sauganschlüsse 10 ins Innere der Hohlfasermembranen 3 gepumpt und tritt durch die Membranoberflächen hindurch nach außen aus. Dies führt zum Ablösen von auf der Membranoberfläche haftenden Ablagerungen. Auf Grund der sehr effektiven Druckluftreinigung sind solche Rückspulvorgänge bei der erfindungsgemäßen Vorrichtung jedoch nicht sehr häufig notwenig.

In einem weiteren Aspekt der Erfindung kann die Abwasserreinigung auch auf eine solche Art und Weise durchgeführt werden, dass Ablagerungen auf Grund der gezielt gesteuerten Bedingungen im erfindungsgemäßen Membranbioreaktor 16 von vornherein reduziert werden. Zu diesem Zweck ist dem Filtrationsbecken 14 des erfindungsgemäßen Bioreaktors 16 ein Kontaktor 15 vorgeschaltet. Der Kontaktor 15 ist hier durch eine senkrechte Trennwand 17 am Boden des Reaktors in zwei Beckenabschnitte 18 und 19 geteilt. Der Kontaktor kann auch lediglich ein einziges Becken umfassen. In der Praxis werden üblicherweise mehr als zwei Becken vorhanden sein. Der besseren Übersichtlichkeit halber sind hier aber nur zwei Becken dargestellt. Erstes Becken 18 und zweites Becken 19 sind durch eine nicht dargestellte Überleitung miteinander verbunden. Ebenso ist eine Überleitung zwischen dem zweiten Becken 19 und dem Filtrationsbecken 14 vorhanden. In das erste Becken 18 des Kontaktors 15 führen zwei Zuleitungen, nämlich eine Zuleitung 20 für Rohabwasser und eine Zuleitung 21, mit welcher Material aus dem Filtrationsbecken 14 in den Kontaktor, genauer in das erste Becken 18, rezirkuliert werden kann. Die Zulaufmenge aus beiden Zuleitungen 20 und 21 relativ zur Füllmenge des ersten Kontaktorbeckens 18 wird über die entsprechende Dimensionierung des Kontaktorbeckens und die Pumpleistung der den Zuleitungen 20 und 21 zugeordneten (nicht dargestellten) Pumpen eingestellt. Erfindungsgemäß erfolgt die Regelung dabei derart, dass sich im ersten Becken 18 ein Verhältnis von 1 bis 100 kg biochemischem Sauerstoffbedarf

des Rohabwassers aus der Zuleitung 20/kg rückgeführten biologischen Schlamms aus der Zuleitung 21 einstellt. Bevorzugt erfolgt die Regelung der Zuleitungen 20 und 21 derart, dass sich ein Verhältnis von 5 bis 70 kg CSB/kg rückgeführten Schlamms pro Tag ergibt.

5

10

15

20

25

30

Die Rückführmenge von Biomasse aus dem Filtrationsbecken 14 durch die Leitung 21 wird zweckmäßig so eingestellt, dass sie 5 bis 300 Vol%, insbesondere 10 bis 100 Vol%, der Tageszulaufmenge an Rohabwasser beträgt. Die Geschwindigkeit, mit welcher der Zulauf aus dem Filtrationsbecken 14 vom Kontaktor 15 in das Filtrationsbecken 14 zurückgeleitet wird, liegt zweckmäßig zwischen 2 und 120 Min., vorzugsweise zwischen 20 und 90 Min. Die Fließgeschwindigkeit innerhalb des Kontaktors 15 wird zweckmäßig auf 1 bis 60 m/Std., insbesondere 10 bis 40 m/Std., eingestellt. Zur Einstellung der Fließgeschwindigkeit und für die bessere Durchmischung innerhalb des Kontaktors 15 können beispielsweise horizontale oder vertikale Schikanen eingebaut sein. Diese sind der Übersichtlichkeit halber hier nicht dargestellt, aber an sich grundsätzlich bekannt. Bevorzugt ist der Kontaktor mit seinem ersten Becken 18 und zweiten Becken 19 als Propfenströmungs– oder Röhrenreaktor ausgebildet.

Im Verlauf der Verweilzeit der Biomasse im Kontaktor 15 sinkt der Anteil an extrazellulären Polymeren und an schwer filtrierbaren organischen Makromolekülen durch Ausflockung ab. Die Anwesenheit der extrazellulären Polymere fördert dabei das Binden der organischen Makromoleküle an Belebtschlammflocken. Gleichzeitig reduziert sich auch die Konzentration an Mikroorganismen, da sie in den hochbelasteten Beckenteilen, in welche sie aus dem Filtrationsbecken 14 zurückgeführt wurden, absterben. Entsprechend sinkt mit längerer Verweilzeit im Kontaktor 15 auch das Verhältnis CSB/TS. Es ist daher im zweiten Reaktor 19 niedriger als im ersten Reaktor 18. Das Abwasser wir vorzugsweise solange im zweiten Reaktor 19 belassen, bis sich bei der Rückführung des Abwassers 22 aus dem letzten Kontaktorbecken 19 in das Filtrationsbecken 14 in letzterem ein Verhältnis CSB/TS in einem Bereich zwischen 0,01 und 1 kg CSB/kg TS pro Tag und vorzugsweise 0,02 bis 0,6 kg CSB/kg TS pro Tag einstellt. Bei Einhaltung dieser Werte im Filtrationsbecken 14 ergeben sich Bedingungen, welche die Bildung von Ablagerungen auf den Hohlfasermembranen 3 erschweren. Es wird eine deutlich verbesserte Filtrierbarkeit des Abwassers 22 gegenüber dem herkömmlichen Betrieb von Membranbioreaktoren beobachtet. Der Durchsatz gegenüber herkömmlichen Reaktoren kann daher deutlich erhöht werden. Wartungs- und Reinigungsarbeiten sind dagegen weniger häufig erforderlich.

Der erfindungsgemäße Membranbioreaktor 16 umfasst nicht nur die dargestellte Ausbildung mit den erfindungsgemäßen Filtrationsmodulen 11, sondern auch solche Membranbioreaktoren mit anderen Ausbildungen der Membranfiltrationsvorrichtungen. Beispielsweise können solche Hohlfasermembran-Filtrationsvorrichtungen verwendet werden, wie sie im eingangs genannten Stand der Technik beschrieben sind. Außerdem können Flachmembran-Filtrationsvorrichtungen eingesetzt werden. Zudem kann der erfindungsgemäße Membranbioreaktor 16 weitere im Stand der Technik übliche Bestandteile oder Vorrichtungen enthalten. Beispielsweise ist es möglich, für den Kontaktor 15 eine Belüftungseinrichtung vorzusehen, um je nach zu reinigendem Klärschlamm für aerobe, anoxische oder anaerobe Umgebungsbedingungen zu sorgen. Auch Rührvorrichtungen zur Umwälzung des Abwassers in den einzelnen Becken können verwendet werden, wenn es auch gegenwärtig bevorzugt ist, im Kontaktor 15 kein Rührwerk vorzusehen.

5

10

PATENTANSPRÜCHE

- 1. Filtrationsvorrichtung (1) zum Abtrennen von Partikeln aus einer Flüssigkeit mittels zu einem Faserbündel (2) zusammengefasster Hohlfasermembranen (3), welche von außen nach innen von der Flüssigkeit durchströmbar sind und aus denen von wenigstens einem ihrer jeweiligen Enden (4) filtrierte Flüssigkeit abgezogen wird, und worin eine Gaszufuhrvorrichtung (5) vorhanden ist, um das Äußere der Hohlfasermembranen (3) mit einem Gas zu umspülen, dadurch gekennzeich net, dass die Gaszufuhrvorrichtung (5) einen Träger (6) umfasst, dessen Außenumfangsfläche (7) zumindest teilweise von innen nach außen für das Gas durchlässig ist, und dass das Faserbündel (2) auf die Außenumfangsfläche (7) des Trägers (6) gewickelt ist.
- 2. Filtrationsvorrichtung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Außenumfangsfläche (7) Durchgangsöffnungen in Form von Löchern oder Schlitzen aufweist oder aus porösem Material besteht und vorzugsweise die Form eines Zylindermantels aufweist.
- 3. Filtrationsvorrichtung gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeich net, dass die Außenumfangsfläche (7) des Trägers (6) eine Länge von 1 bis 100 cm, vorzugsweise 5 bis 70 cm, und einen Durchmesser von 1 bis 40 cm, vorzugsweise 5 bis 20 cm, aufweist.

- 4. Filtrationsvorrichtung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Träger (6) an einem stirnseitigen Ende einen Anschluss (8) für Gas, insbesondere Druckluft, aufweist.
- 5. Filtrationsvorrichtung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeich ich net, dass die Enden (4) der Hohlfasermembranen (3) in wenigstens einem Anschlusskopf (9) befestigt sind, welcher mit einem Sauganschluss (10) zum Abziehen von Permeat aus den Hohlfasermembranen (3) verbunden ist.
- 6. Filtrationsvorrichtung gemäß Anspruch 5,
 dadurch gekennzeichnet,
 dass die ersten Enden (4) jeder Hohlfasermembran (3) mit einem ersten Anschlusskopf
 (9) und die jeweils anderen Enden (4') der Hohlfasermembranen (3) mit einem zweiten Anschlusskopf (9') verbunden sind.
- 7. Filtrationsvorrichtung gemäß Anspruch 5 oder 6,
 dadurch gekennzeichnet,
 dass Anschlusskopf (9, 9') und Gasanschluss (8) an gegenüberliegenden stirnseitigen
 Enden des Trägers (6) angeordnet sind.
- 8. Filtrationsvorrichtung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass mehrere Hohlfasermembranen (3) derart zu einem Faserbündel (2) zusammengefasst sind, dass letzteres eine Filtrationsoberfläche von 0,1 bis 10 m², insbesondere 0,5 bis 5 m², aufweist.
- 9. Filtrationsmodul (11),
 dadurch gekennzeichnet,
 dass er mehrere Filtrationsvorrichtungen (1) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 umfasst, insbesondere mehrere vertikal nebeneinander mit der Gaszufuhrseite nach unten angeordnete Filtrationsvorrichtungen (1).

- Filtrationsmodul gemäß Anspruch 9,
 dadurch g e k e n n z e i c h n e t,
 dass die Filtrationsvorrichtungen (1) derart angeordnet sind, dass sich eine Filtrationsfläche von 50 bis 700 m²/m³, insbesondere 100 bis 400 m²/m³, ergibt.
- 11. Filtrationsmodul gemäß Anspruch 9 oder 10,
 dadurch gekennzeichnet,
 dass die Filtrationsvorrichtungen (1) eine gemeinsame Zuleitung (12) für Gas, vorzugsweise Druckluft, und/oder eine gemeinsame Ableitung (13) für Permeat aufweisen.
- 12. Verwendung der Filtrationsvorrichtung (1) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 oder des Filtrationsmoduls (11) gemäß einem der Ansprüche 9 bis 11 zur Aufbereitung von Wasser oder Abwasser.
- Verfahren zur Aufbereitung von Wasser oder Abwasser, umfassend die Schritte:
 - Einleiten von mit biologisch aktivem Material verunreinigtem (Ab)wasser (22) in ein Filtrationsbecken (14), in dem wenigstens ein Filtrationsmodul (11) gemäß einem der Ansprüche 9 bis 11 angeordnet ist, und
 - Abziehen des von dem biologisch aktiven Material gereinigten Wassers, wobei auf den Außenoberflächen der Hohlfasermembranen (3) gebildete Ablagerungen durch Ausblasen von Gas durch die Außenumfangsflächen (7) der Träger (6) von den Hohlfasermembranen (3) entfernt werden.
- 14. Verfahren gemäß Anspruch 13,dadurch gekennzeichnet,dass das Gas diskontinuierlich zugeführt wird.
- 15. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, dass dem Filtrationsbecken (14) ein Kontaktor (15) vorgeschaltet ist und zumindest ein Teil des im Filtrationsbecken (14) abgetrennten biologisch aktiven Materials in den Kontaktor (15) zurückgeführt wird.

- 16. Verfahren gemäß Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Rückführungsmenge aus dem Filtrationsbecken (14) 5 bis 300 Vol%, insbesondere 10 bis 100 Vol%, der Tageszulaufmenge an Rohabwasser beträgt.
- 17. Verfahren gemäß Anspruch 15 oder 16,
 dadurch gekennzeichnet,
 dass die Verweilzeit des Rückflusses aus dem Filtrationsbecken (14) im Kontaktor (15) 2
 bis 120 min, insbesondere 20 bis 90 min, beträgt.
- 18. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 15 bis 17, dadurch gekennzeich des Kontaktors (15), in welchen biologisch aktives Material aus dem Filtrationsbecken (14) zurückgeführt wird, das Verhältnis zwischen biochemischem Sauerstoffbedarf des Rohabwassers (CSB) und aus dem Filtrationsbecken (14) zurückgeführtem biologischen Schlamm (TS) auf 1 bis 100 kg CSB/kg TS pro Tag, bevorzugt 5 bis 70 kg CSB/kg TS pro Tag, eingestellt wird.
- 19. Verfahren gemäß Anspruch 18, dadurch gekennzeich ich net, dass man das Verhältnis zwischen biochemischem Sauerstoffbedarf (CSB) und biologischem Schlamm (TS) im Kontaktor (15) auf einen solchen Wert absinken lässt, dass sich nach dem Zurückleiten des Abwassers aus dem Kontaktor (15) in das Filtrationsbecken (14) im Filtrationsbecken (14) ein Verhältnis zwischen biochemischem Sauerstoffbedarf (CSB) und biologischem Schlamm (TS) von 0,01 bis 1 kg CSB/kg TS pro Tag, vorzugsweise 0,02 bis 0,6 kg CSB/kg TS pro Tag, einstellt.
- 20. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 15 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass der Kontaktor (15) in wenigstens zwei hintereinander geschaltete Kontaktorbecken (18, 19) unterteilt ist, mit einer Fließrichtung von einem ersten Kontaktorbecken (18) zu einem letzten, dem Filtrationsbecken (14) unmittelbar vorgeschalteten Kontaktorbecken (19), das Einleiten von Rohabwasser sowie das Rückführen biologisch akti

ven Materials aus dem Filtrationsbecken (14) jeweils in das erste Kontaktorbecken (18) erfolgen und das Abwasser aus dem letzten Kontaktorbecken (19) in das Filtrationsbecken (14) zurückgeleitet wird.

- 21. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 15 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass die Fließgeschwindigkeit innerhalb des Kontaktors (15) auf 1 bis 60 m pro Stunde, insbesondere 10 bis 40 m pro Stunde, eingestellt wird.
- 22. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 15 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass im Kontaktor (15) Umlenkwände zur Steuerung des Flüssigkeitsstroms vorhanden sind.
- Verfahren gemäß Anspruch 22,dadurch gekennzeichnet,dass der Kontaktor (15) als Pfropfenströmungs- oder Röhrenreaktor ausgebildet ist.
- 24. Membranbioreaktor (16) mit einem Filtrationsbecken (14), in dem sich eine MembranFiltrationseinheit (11) befindet,
 dadurch gekennzeichnet,
 dass dem Filtrationsbecken (14) ein Kontaktor (15) mit wenigstens einem Kontaktorbecken vorgeschaltet ist, in den ein Zulauf (20) für Rohabwasser und ein Zulauf (21) zum
 Rückführen biologisch aktiven Materials aus dem Filtrationsbecken (14) münden.
- 25. Membranbioreaktor gemäß Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, dass der Kontaktor (15) in wenigstens zwei hintereinander geschaltete Kontaktorbecken (18, 19) unterteilt ist, mit einer Fließrichtung von einem ersten Kontaktorbecken (18) zu einem letzten, dem Filtrationsbecken (14) unmittelbar vorgeschalteten Kontaktorbecken (19), und der Zulauf (20) zum Einleiten von Rohabwasser sowie der Zulauf (21) zum Rückführen biologisch aktiven Materials aus dem Filtrationsbecken (14) jeweils in das erste Kontaktorbecken (18) münden.

26. Membranbioreaktor gemäß Anspruch 24 oder 25,

dadurch gekennzeichnet,

dass der Kontaktor (15) so dimensioniert ist, dass sich in dem Bereich, in welchen biologisch aktives Material aus dem Filtrationsbecken (14) zurückgeführt wird, ein Verhältnis zwischen biochemischem Sauerstoffbedarf des Rohabwassers (CSB) und aus dem Filtrationsbecken (14) zurückgeführtem biologischen Schlamm (TS) von 1 bis 100 kg CSB/kg TS pro Tag, bevorzugt 5 bis 70 kg CSB/kg TS pro Tag, einstellt.

27. Membranbioreaktor gemäß Anspruch 25 oder 26,

dadurch gekennzeichnet,

dass das Verhältnis zwischen biochemischem Sauerstoffbedarf und biologischem Schlamm vom ersten Kontaktorbecken (18) zum letzten Kontaktorbecken (19) hin abnimmt.

- 28. Membranbioreaktor gemäß einem der Ansprüche 24 bis 27,
 dadurch gekennzeichnet,
 dass der Kontaktor (15) in 2 bis 20, insbesondere 3 bis 12, Kontaktorbecken unterteilt ist.
- 29. Membranbioreaktor gemäß einem der Ansprüche 24 bis 28, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis zwischen biochemischem Sauerstoffbedarf (CSB) und biologischem Schlamm (TS) im Rücklauf aus dem Kontaktor (15) in das Filtrationsbecken (14) einen solchen Wert aufweist, dass sich im Filtrationsbecken (14) ein Verhältnis zwischen biochemischem Sauerstoffbedarf (CSB) und biologischem Schlamm (TS) von 0,01 bis 1 kg CSB/kg TS pro Tag, vorzugsweise 0,02 bis 0,6 kg CSB/kg TS pro Tag, einstellt.
- 30. Membranbioreaktor gemäß einem der Ansprüche 24 bis 29, dadurch gekennzeichnet, dass im Kontaktor (15) Umlenkwände zur Steuerung des Flüssigkeitsstrom vorhanden sind.

- 31. Membranbioreaktor gemäß einem der Ansprüche 24 bis 30, dadurch gekennzeich net, dass für den Kontaktor (15) eine Belüftungsvorrichtung vorgesehen ist.
- 32. Membranbioreaktor gemäß einem der Ansprüche 24 bis 31, dadurch gekennzeichnet, dass die Membran-Filtrationseinheit aus wenigstens einem Filtrationsmodul (11) gemäß einem der Ansprüche 9 bis 11 besteht.

Fig. 1

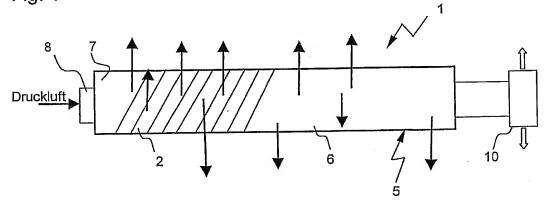


Fig. 2

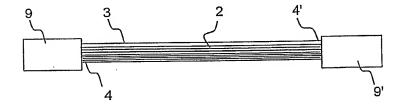
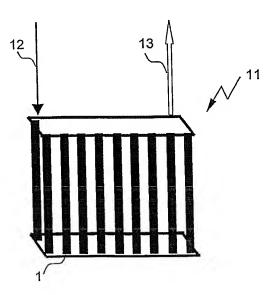


Fig. 3



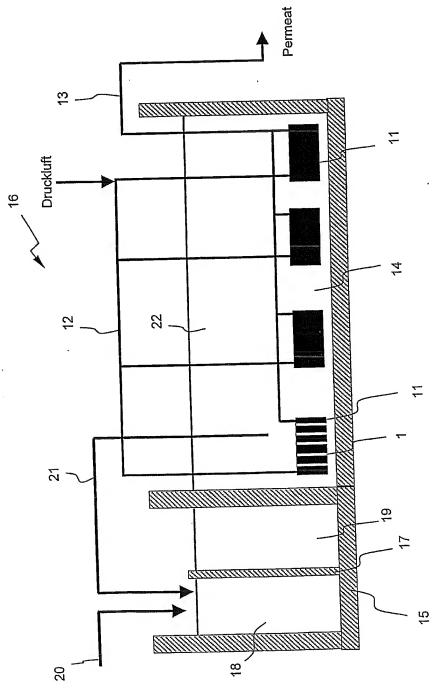


Fig. 4

ERNATIONAL SEARCH REPORT

ational Application No PCT/EP 03/04224

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 B01D65/02 B01D65/08

C02F1/44

B01D63/04

CO2F3/12

C02F3/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

7 1 T

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 B01D C02F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with Indication, where appropriate, of the	Relevant to claim No.	
A	DE 100 45 227 C (K.VOßENKAUL ET 7 February 2002 (2002-02-07) claims; figures	T AL)	1
Α	DATABASE WPI Week 199320 Derwent Publications Ltd., Lond AN 1993-163696 XP002252007 & JP 05 096136 A (TORAY IND ING 20 April 1993 (1993-04-20) abstract		1
Α	DE 197 34 759 C (H.CHMIEL) 27 August 1998 (1998-08-27) claims 9,10; figures 	-/	1,24
X Furth	ner documents are listed in the continuation of box C.	χ Patent family members are listed	in annex.
Special categories of cited documents: 'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance 'E' earlier document but published on or after the international filing date 'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) 'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means 'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		 'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention 'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone 'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. '&' document member of the same patent family 	
Date of the	actual completion of the international search	Date of mailing of the international sea	arch report
2	6 August 2003	11/09/2003	
Name and r	nalling address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax. (+31–70) 340–3016	Authorized officer Condeno Alvanez,	M



In ational Application No
PCT/EP 03/04224

		PCT/EP 03/04224
C.(Continu	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6 214 231 B1 (P.L.COTE ET AL) 10 April 2001 (2001-04-10) cited in the application claims 19-22; figures	1,24
A	WO 97 06880 A (ZENON ENVIRONMENTAL INC.) 27 February 1997 (1997–02–27) cited in the application claim 1	1,24
		60°
	·	

ERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

PCT/EP 03/04224

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
DE 10045227	С	07-02-2002	DE AU CA WO EP	10045227 C1 1215602 A 2422333 A1 0222244 A1 1317318 A1	07-02-2002 26-03-2002 13-03-2003 21-03-2002 11-06-2003
JP 5096136	Α	20-04-1993	JP	2622044 B2	18-06-1997
DE 19734759	С	27-08-1998	DE DE	19734759 C1 19749411 C1	27-08-1998 26-08-1999
US 6214231	B1	10-04-2001	AT WO DE EP	236089 T 0116030 A1 60001971 D1 1210298 A1	15-04-2003 08-03-2001 08-05-2003 05-06-2002
WO 9706880	A .	27-02-1997	US AU A AC A DE E E P P E E E U US U	5639373 A 5783083 A 715364 B2 6652896 A 2227692 C 9706880 A2 69624492 D1 69624492 T2 69627397 D1 21552 A 1170052 A1 1213048 A1 1252921 A2 0846023 A2 5944997 A 2003141248 A1 6042677 A RE37549 E1 6193890 B1 6294039 B1 2003136746 A1 5910250 A 2002153299 A1	17-06-1997 21-07-1998 03-02-2000 12-03-1997 17-04-2001 27-02-1997 28-11-2002 26-06-2003 15-05-2003 31-12-2001 09-01-2002 12-06-2002 30-10-2002 10-06-1998 31-08-1999 31-07-2003 28-03-2000 19-02-2002 27-02-2001 25-09-2001 24-07-2003 08-06-1999 24-10-2002

INTERNATION ER RECHERCHENBERICHT

In ationales Aktenzeichen PCT/EP 03/04224

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 B01D65/02 B01D65/08 B01D63/04 CO2F3/12 C02F3/06 C02F1/44

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

\$ 1 C 5

Recherchlerter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) $IPK\ 7\ B01D\ C02F$

Weltere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Recherchlerte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchlerten Gebleie fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evil. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

C. ALS WE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	-	
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.	
Α	DE 100 45 227 C (K.VOßENKAUL ET AL) 7. Februar 2002 (2002-02-07) Ansprüche; Abbildungen	1	
A	DATABASE WPI Week 199320 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1993-163696 XP002252007 & JP 05 096136 A (TORAY IND INC), 20. April 1993 (1993-04-20) Zusammenfassung	1	
A	DE 197 34 759 C (H.CHMIEL) 27. August 1998 (1998-08-27) Ansprüche 9,10; Abbildungen 	1,24	

 Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsem anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anneieldedatum veröffentlicht worden ist "L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P' Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlich worden ist 	"T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internallonalen Anmeldedatum oder dem Priorätsladatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundellegenden Prinzips oder der ihr zugrundellegenden Theorie angegeben ist "XY Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein autigrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "YY Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahellegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derseiben Patentfamille ist
Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
26. August 2003	11/09/2003
Name und Postanschrift der Internationaten Recherchenbehörde Europäisches Patentarnt, P.B. 5816 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Filjswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Cordero Alvarez, M

Slehe Anhang Patentfamilie

INTERNATION ER RECHERCHENBERICHT

etionales Aktenzelchen
PCT/EP 03/04224

		PCT/EP 03	3/04224	
C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN				
Kategorie°	Bezelchnung der Veröffentlichung, soweit erfordertich unter Angabe der in Betracht komme	enden Teile	Betr. Anspruch Nr.	
A	US 6 214 231 B1 (P.L.COTE ET AL) 10. April 2001 (2001-04-10) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 19-22; Abbildungen		1,24	
A	WO 97 06880 A (ZENON ENVIRONMENTAL INC.) 27. Februar 1997 (1997-02-27) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1		1,24	

INTERNATION RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

In ationales Aktenzeichen
PCT/EP 03/04224

				101/11	V3/ V4224
im Recherchenbericht angeführtes Patentdokum	ent	Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 10045227	С	07-02-2002	DE AU CA WO EP	10045227 C1 1215602 A 2422333 A1 0222244 A1 1317318 A1	07-02-2002 26-03-2002 13-03-2003 21-03-2002 11-06-2003
JP 5096136	A	20-04-1993	JP	2622044 B2	18-06-1997
DE 19734759	С	27-08-1998	DE DE	19734759 C1 19749411 C1	27-08-1998 26-08-1999
US 6214231	B1	10-04-2001	AT WO DE EP	236089 T 0116030 A1 60001971 D1 1210298 A1	15-04-2003 08-03-2001 08-05-2003 05-06-2002
WO 9706880	A	27-02-1997	US US AU ACO DE EPP EPP US US US US US US US US US	5639373 A 5783083 A 715364 B2 6652896 A 2227692 C 9706880 A2 69624492 D1 69624492 T2 69627397 D1 21552 A 1170052 A1 1213048 A1 1252921 A2 0846023 A2 5944997 A 2003141248 A1 6042677 A RE37549 E1 6193890 B1 6294039 B1 2003136746 A1 5910250 A 2002153299 A1	17-06-1997 21-07-1998 03-02-2000 12-03-1997 17-04-2001 27-02-1997 28-11-2002 26-06-2003 15-05-2003 31-12-2001 09-01-2002 12-06-2002 30-10-2002 10-06-1998 31-08-1999 31-07-2003 28-03-2000 19-02-2002 27-02-2001 25-09-2001 24-07-2003 08-06-1999 24-10-2002